

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-340801

(43)公開日 平成10年(1998)12月22日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 C 7/02

識別記号

F I

H 0 1 C 7/02

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全6頁)

(21)出願番号

特願平9-151741

(22)出願日

平成9年(1997)6月10日

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 鈴木 卓弥

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 吉沢 利之

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 萩野 正明

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 篠部 正治

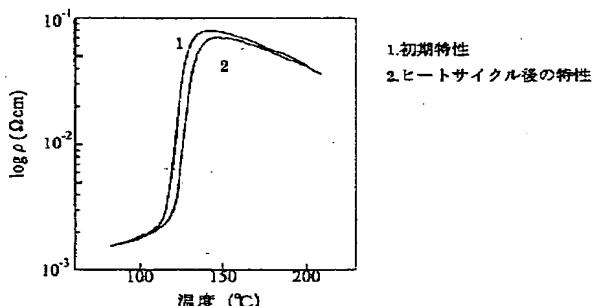
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 P T C 抵抗体

(57)【要約】

【課題】  $V_2O_3$  を主成分とし、ランタノイドを添加した P T C 抵抗体の焼結性を高め、ヒートサイクルによる劣化を防止して、安定性に優れた素子とする。

【解決手段】  $V_2O_3$  にランタノイドのうち少なくとも一つの元素を添加した P T C 抵抗体に、更に Fe、Co、Ni、Cu、Sn のうちから少なくとも一種を 0.1 ~ 2.5 wt% と、Mo、W の内から少なくとも一種を 0.1 ~ 1.0 wt% 添加する。これにより、焼結性が高められ、かつ粒径の粗大化が抑制されて、高強度の  $V_2O_3$  系セラミックスの P T C 抵抗体が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化バナジウムを主成分とし、これに副成分としてランタノイドのうち少なくとも一つの元素を加えることにより、抵抗の温度依存性が急変するPTC特性を発現させる酸化バナジウム系セラミックスのPTC抵抗体において、副成分としてさらに、PTC抗体の焼成温度で融解する金属と、融解しない金属とを少なくとも一種類ずつ添加したことを特徴とするPTC抵抗体。

【請求項2】PTC抵抗体の焼成温度で融解する金属として、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫のうちから少なくとも一種と、融解しない金属としてモリブデン、タンゲステンのうち少なくとも一種を添加したことを特徴とする請求項1記載のPTC抵抗体。

【請求項3】鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫のうちから少なくとも一種を焼結体に対して0.1～25wt%、モリブデン、タンゲステンのうち少なくとも一種を0.1～10wt%添加したことを特徴とする請求項2記載のPTC抵抗体。

【請求項4】ランタノイドとしてディスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)のうちの少なくとも一つの元素の酸化物を、酸化バナジウムとの和に対する分子量比で0.01～30%の範囲で含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のPTC抵抗体。

【請求項5】ランタノイドとしてランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)のうちの少なくとも一つの元素の酸化物を、酸化バナジウムとの和に対する分子量比で1～30%の範囲で含有することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のPTC抵抗体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正の抵抗温度係数をもつ酸化バナジウム(以下V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と記す)系セラミックスのPTC抵抗体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、低圧配電系統においても大容量化が進展し、それに伴い負荷が短絡した際に流れる過電流も大電流化しており、ブレーカーについても高遮断容量化が望まれている。このような技術動向に対応して、大電流・大電力用の過電流保護素子としてV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスを主成分とするPTC抵抗体素子の利用が期待されている。

【0003】先に発明者らは、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にディスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tb)等のランタノイドのうちの少なくとも一種を添加したV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの抵抗率が、室温から100～150℃にかけてゆるやかに増大

し、100～150℃付近で2桁程度急激に増加し(この急変する温度を転移温度と称する)、150～200℃においてピークとなり、それ以上の温度では低下する性質を有することを示した。〔特願平8-260418〕この急変後の抵抗率と急変前のそれとの比をPTC倍率と称する。又、組成中のランタノイド酸化物の量は、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との和に対する分子量% (以下mol%と記す)で、〔すなわち、(V<sub>1-x</sub>L<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と表したときのxを%で〕示した。また、Sn等の金属元素の量は、酸化物が焼成中に還元されるので、還元された金属として焼結体に含まれる量を重量% (wt%)と記す。質量%でも同じ)で示した。

【0004】特に、ランタノイドとしてディスプロシウム(Dy)、ホルミウム(Ho)、エルビウム(Er)、ツリウム(Tm)、イッテルビウム(Yb)、ルテチウム(Lu)のうちの少なくとも一つの元素の酸化物を含有するものでは、微量の添加でPTC特性が発現することが確認され、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との和に対して0.01～30mol%の範囲が適当であった。PTC特性の発現機構については、固溶体(V<sub>1-x</sub>L<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L<sub>n</sub>=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)の形成によるものと考えられる。

【0005】また、ランタノイドとしてランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジム(Pr)、ネオジム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユーロピウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)のうちの少なくとも一つの元素の酸化物を含有するものでは、1～30mol%の範囲が適当であった。これらの元素は微量の添加ではPTC特性が発現しないが、1%以上の添加によっては発現し、全体的にDy以後のランタノイドの適量範囲より多い範囲にシフトしていることを確認した。PTC特性の発現機構については、ペロブスカイト化合物LnVO<sub>3</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb)の形成によるものと考えられる。

【0006】このような性質を有するV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスに大きな電流を流すと、ジュール発熱により温度が上昇し、抵抗値が増大して電流が制限されることを利用して過電流を抑制する限流素子とすることができる。限流素子として利用するには、概ねPTC倍率で5倍以上、転移温度が100～200℃であることが望ましい。PTC倍率が5倍以上であれば、転移後、電流は1/5以下になり、電力としては1/25以下になる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このランタノイドのうちの少なくとも一種を添加したV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスは焼結性が低く、高密度の焼結体を得ることが困難であった。そして、機械的強度が低く、低抵抗状態での抵抗率が高いという問題があった。更に、室温と転移温度以上の温度との間の昇降温を繰り返すごと

に、PTC倍率が低下していくという問題があった。これは、ヒートサイクルにより、焼結体内部にマイクロクラックが発生することによると考えられる。このマイクロクラックの発生は、隣り合うV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒同士の接触断面積を低下させ、低抵抗状態での抵抗率を上げるだけでなく、焼結体の内部応力を緩和し、転移温度を上昇させ、PTC倍率を低下させて、PTC特性の劣化の原因となる。

【0008】また、この転移に伴うマイクロクラックの影響で、線膨張係数に転移温度に対応する不連続な変化が発生する。この熱膨張の異常挙動は、酸化防止のためのガラスコートを困難にし、また、急激な通電加熱に等によって発生する熱応力に対する耐熱衝撃性を弱める原因となる。本発明は上述の問題点を解決するためになされ、その目的は焼結性を高め、高強度のV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスを得るとともに、抵抗率温度特性の異常やヒステリシスの発生も無く、ヒートサイクルで劣化しない特性的安定したPTC抵抗体を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題解決のため本発明は、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、これに副成分としてランタノイドのうち少なくとも一つの元素を加えることにより、抵抗の温度依存性が急変するPTC特性を発現させるV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスのPTC抵抗体において、副成分としてさらに、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、錫(Sn)のうちから少なくとも一種と、モリブデン(Mo)、タンゲステン(W)のうち少なくとも一種を添加するものとする。

【0010】Fe、Co、Ni、Cu、Snは、いずれもV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの焼成温度、雰囲気下において融解するので、それらのうち少なくとも一種を添加することにより、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒間に金属単体の液相として存在し、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の焼結性の向上をもたらす。また、焼成後に得られた焼結体においては、上記の添加金属はV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の粒界に存在し、低抵抗状態での抵抗率を低減する。

【0011】しかしながら、上記の金属を添加したV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスにおいては、焼結性の向上とともに、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の粗大化が生じる場合がある。この結晶粒の粗大化により再び機械的強度が低下し、また、転移を繰り返すとマイクロクラックを誘発することがある。転移時のマイクロクラックの対策として、MoまたはWを添加するとよい。これらの金属は酸化V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの焼成温度、雰囲気下において、金属単体の微粒の固相としてV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒間に存在して、結晶粒の粒成長を抑制し、粗大化を防止することができる。これによって、ヒートサイクルによるPTC特性の劣化を防ぐことができる。さらに、結晶粒の粗大化

により機械的強度の低下を防止して、急激な通電加熱等によって発生する熱応力に対する耐熱衝撃性を向上させる。

【0012】特に、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫のうちから少なくとも一種を焼結体に対して0.1～25wt%、モリブデン、タンゲステンのうち少なくとも一種を0.1～10wt%添加するものとする。鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫のうちの少なくとも一種の添加量が0.1wt%よりも少ない場合は焼結性の向上がなく、25wt%を越える場合は、PTC特性における抵抗の最大値が著しく低下しPTC倍率が減少する。

【0013】WおよびMoのうちの少なくとも一種の添加量が、0.1wt%よりも少ない場合は粒径制御の効果が十分でなく、また、10wt%を越える場合は、抵抗の最大値が低下し、焼結性も低下する。ランタノイドとしてDy、Ho、Er、Th、Yb、Luのうちの少なくとも一つの元素の酸化物を、0.01～30mol%の範囲で含有するものとする。

【0014】これらの元素の酸化物は微量の添加でPTC特性が発現することを確認した。30mol%を越える添加では、PTC特性が見られなかった。PTC特性の発現機構については、固溶体(V<sub>1-x</sub>L<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(L<sub>x</sub>=Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu)の形成によるものと考えられる。また、ランタノイドとしてLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tbのうちの少なくとも一つの酸化物を、1～30mol%の範囲で含有してもよい。

【0015】これらの元素は微量の添加ではPTC特性が発現しないが、1%以上の添加によっては発現し、全体的にDy以後のランタノイドの適量範囲より多い範囲にシフトしていることを確認した。PTC特性の発現機構については、ペロブスカイト化合物LnVO<sub>3</sub>(Ln=La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb)の形成によるものと考えられる。

#### 【0016】

【発明の実施の形態】V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末に、表1に示す組成となるように秤量・調合したランタノイド元素の酸化物(酸化ルテチウムLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化ランタンLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)酸化錫SnO<sub>2</sub>、酸化鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、酸化タンゲステンWO<sub>3</sub>等の粉末を加え、湿式ボールミルで12時間混合粉碎した。得られた粉体を加圧成形し、水素中1600℃で1時間焼成してV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスを作製した。なお先に述べたように、組成中のランタノイド酸化物の量は、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との和に対するmol%で、Sn等の金属元素の量は、還元された金属として焼結体に含まれる量をwt% (質量%でも同じ) で示した。

#### 【0017】

【表1】

	組成	焼成密度 ( 密度 / 理論密度 )	粒径	熱サイクル前後 のPTC倍率	熱膨張の異常
実験試料 1	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 0.40 mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	98.0%	3 μm	53 → 52	無し
2	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 0.40 mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	99.0%	2 μm	60 → 60	無し
3	$\text{La}_2\text{O}_3$ 2.0mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	97.0%	3 μm	20 → 18	無し
4	$\text{La}_2\text{O}_3$ 2.0mol% Fe 5.0wt% W 5.0wt%	98.0%	2 μm	20 → 20	無し
比較試料 1	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 0.40mol%	93.0%	10 μm	50 → 15	有り
2	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 0.40mol% Sn 5.0wt%	99.0%	13 μm	54 → 15	有り
3	$\text{Lu}_2\text{O}_3$ 0.40mol% Fe 5.0wt%	99.5%	15 μm	65 → 20	有り
4	$\text{La}_2\text{O}_3$ 2.0mol%	85.0%	4 μm	12 → 5	無し
5	$\text{La}_2\text{O}_3$ 2.0mol% Sn 5.0wt%	98.0%	8 μm	20 → 7	有り
6	$\text{La}_2\text{O}_3$ 2.0mol% Fe 5.0wt%	99.0%	9 μm	25 → 7	有り

【0018】このようにして得られた焼結体について、密度測定、走査電子顕微鏡による粒径測定をおこなった。理論密度に対する焼成密度、粒径の結果を表1にまとめた。比較試料として、同様に作製したSn、Fe、Wの一種または二種を欠く試料の特性をも示した。密度測定、粒径測定の結果を見ると、SnあるいはFeを添加することで、密度が向上している。これは、SnあるいはFeの添加で、焼結性が向上したものと考えられる。一方でSnあるいはFeの添加は、表1の比較試料1と2、3、比較試料4と5、6の差に見られるように、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 系結晶粒の粗大化をもたらす。この結晶粒の粗大化により機械的強度が低下し、また、転移を繰り返すことでマイクロクラックを誘発することもある。

【0019】しかしさらにWを添加した実験試料では、比較試料より格段に粒径が小さく、結晶粒成長が抑制されていることがわかる。次に、室温から200°Cまでのヒートサイクルを20回繰り返した前後の抵抗率温度特性を4端子法を用いて測定した。ヒートサイクル前後のPTC特性の変化を、実験試料1については図1に、比較試料1については図2に示す。縦軸は抵抗率、横軸は温度である。

【0020】Luのみ添加の比較試料1(図2)では、抵抗率のピーク値がヒートサイクルにより低下し、PTC倍率が50倍から15倍へと大幅に低下している。一

方、Luの他にSn、Wを添加した実験試料1(図1)では、ヒートサイクルによる劣化は、ほぼ完全に抑えられていることがわかる。他の試料におけるヒートサイクル試験前後のPTC倍率の変化も、表1に記載してある。表1において、Luの他にSnを添加した比較試料2でもPTC倍率が54倍から15倍へと大幅に低下していることから、実験試料1の改善は、主にWの添加の効果であつたことがわかる。これは、Snではなく、Feを添加した実験試料2と比較試料3との比較からもいえる。

【0021】La、Sn、W添加の実験試料3と、Laのみ添加の比較試料3、La、Sn添加の比較試料5との比較でも同様の結論が得られる。線膨張率測定の結果を、実験試料4について図3に、比較試料6については図4に示す。比較試料6(図4)では、転移温度付近で昇温時に収縮し、降温時に膨張する、線膨張率の不連続な変化およびヒステリシスが見られているが、実験試料4(図3)ではそのような異常は見られず、線膨張率の変化は滑らかで、ヒステリシスも殆ど無い。

【0022】Laのみ添加した比較試料4の場合は、ペロブスカイト型化合物 $\text{LaVO}_3$ が生成され粒界に存在することで、 $\text{V}_2\text{O}_3$ 結晶粒内に内部応力を発生させ、それがPTC特性発現の要因となるが、焼結性はあまり良くない。但し、熱膨張の不連続な挙動は見られなかつ

た。比較試料のうちで、熱膨張の不連続な挙動が見られないのは、この比較試料4だけであり、結晶粒径が小さいことと、焼成密度の低さが関係しているかも知れない。Laの他にFeを添加した比較試料6では、焼結性は向上するが粒成長が進み、図4のように熱膨張特性の異常な挙動が見られるようになる。これは、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の粗大化が生じ、再び機械的強度が低下し、マイクロクラックを誘発したものと考えられる。

【0023】さらにWを添加した実験試料4では、焼結性を維持したまま、Wが粒径制御の役割を果たし、熱膨張特性の異常な挙動が見られなくなった。他の試料の線膨張率の異常の有無についても、表1の最後の欄に記載してある。Wを添加した実験試料1～4では、いずれも異常が見られなかった。なおSn、Feの量としては、0.1～2.5wt%が適当であった。添加量が0.1wt%よりも少ない場合は焼結性の向上がなく、2.5wt%を越える場合は、PTC特性における抵抗の最大値が著しく低下しPTC倍率が減少するため、好ましくない。焼結を促進する金属としては、表1のSn、Feの他に、Co、Ni、Cuでも良かった。

【0024】一方、粒径制御用の金属としては、Wの他にMoが良く、WおよびMoのうちの少なくとも一種を0.1～1.0wt%の範囲で添加することが良いことがわかった。0.1wt%よりも少ない場合は粒径制御の効果が十分でなく、また、1.0wt%を越える場合は、抵抗の最大値の低下および焼結性の低下が生じ、好ましくない。

【0025】表2にこれらの添加金属およびW、Moの融点を示した。

#### 【0026】

【表2】

金属	融点(°C)	金属	融点(°C)
Fe	1539	W	3410
Co	1495	Mo	2610
Ni	1455		
Cu	1083		
Sn	231		

【0027】副材料として加えられたFe、Co、Ni、Cu、Snの酸化物は、いずれもV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの焼成温度(1300～1800°C)、雰囲気(水素)下において還元され、その還元された金属は融

解する。従って、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒間に金属単体の液相として存在し、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の焼結性が向上すると考えられる。また、焼成後に得られた焼結体においては、上記の添加金属はV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の粒界に存在し、低抵抗状態での抵抗率を低減する。

【0028】一方、MoおよびWの酸化物は、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスの焼成温度、雰囲気下において還元され、その還元された金属は融解せず、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒間に金属単体の微粒の固相として存在し、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系結晶粒の粒成長を抑制し、粗大化を防止する。この粗大化による強度低下の防止が、先の低融点金属による焼結性の向上とあいまって、マイクロクラックを防止する作用をもち、ヒートサイクルによるPTC特性の劣化を防ぐことができたと考えられる。

【0029】このように、焼結性を高め、かつ微細結晶粒で高強度の焼結体とすることにより、急激な通電加熱等によって発生する熱応力に対する耐熱衝撃性を向上させる。また、電力用限流素子として適用する場合の酸化防止のためのガラスコーティングや、他の材料との接合も問題無くおこなえるようになった。Lu、La以外のCe、Pr、Nd、Pm等の他のランタノイドについても、Lu、La添加と同様の結果が得られた。

#### 【0030】

【発明の効果】以上で詳しく述べたように本発明によれば、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主成分とし、ランタノイドのうち少なくとも一つの元素を添加したPTC抵抗体において、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫のうちから少なくとも一種を0.1～2.5wt%、モリブデン、タンクステンのうち少なくとも一種を0.1～1.0wt%添加することによって、焼結性が高められ、かつ粒径の粗大化が抑制されて、高強度のV<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系セラミックスのPTC抵抗体が得られる。このPTC抵抗体は、線膨張率の異常やヒステリシスが無く、ヒートサイクルを繰り返しても劣化しない。

【0031】従ってこのPTC抵抗体は、コーティングや他の材料との接合に困難が無く、機械的強度や耐熱衝撃性がより優れた素子となる。

#### 【図面の簡単な説明】

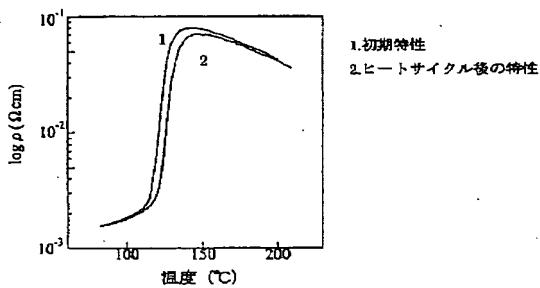
【図1】実験試料1の抵抗温度特性図

【図2】比較試料1の抵抗温度特性図

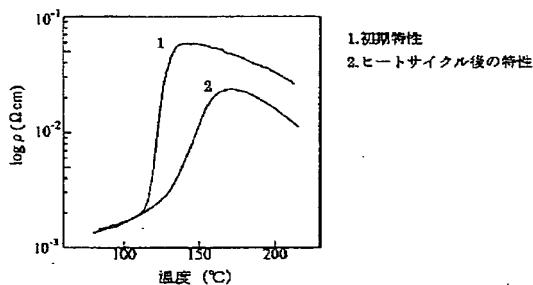
【図3】実験試料1の線膨張率温度特性図

【図4】比較試料1の線膨張率温度特性図

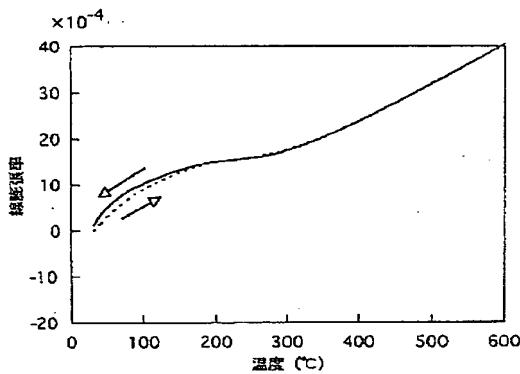
【図1】



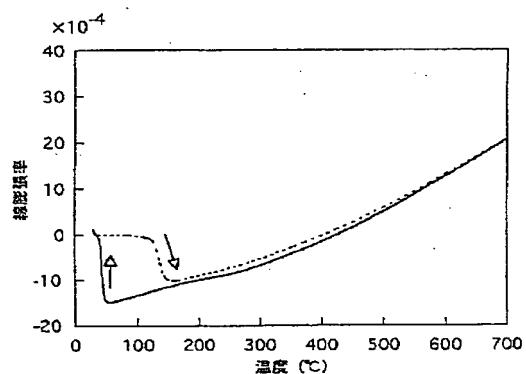
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 国原 健二  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

(72)発明者 津田 孝一  
神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号  
富士電機株式会社内

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-340801

(43)Date of publication of application : 22.12.1998

(51)Int.Cl.

H01C 7/02

(21)Application number : 09-151741

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 10.06.1997

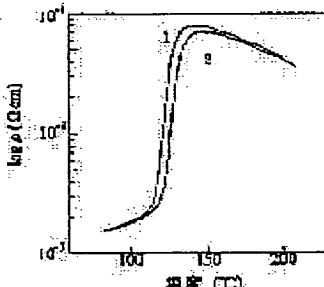
(72)Inventor : SUZUKI TAKUYA  
YOSHIZAWA TOSHIYUKI  
OGINO MASAAKI  
KUNIHARA KENJI  
TSUDA KOICHI

## (54) PTC RESISTOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an element with superior stability by improving the sintering ability of a PTC resistor, for which V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a main component and lanthanoid is added, preventing degradation due to a thermal cycle.

**SOLUTION:** To this PTC resistor, for which at least one element among the lanthanoid is added to V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.1–25 wt.% of at least one kind from among Fe, Co, Ni, Cu and Sn and 0.1–10 wt.% of at least one kind from among Mo and W are further added. Thus, the sintering ability is improved, the coarsening of a particle size is suppressed, and the PTC resistor of V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> group ceramics of high strength is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS****[Claim(s)]**

[Claim 1] The PTC resistor further characterized by adding at a time the metal dissolved with the burning temperature of a PTC resistor, and at least one kind of metal which is not dissolved as an accessory constituent in the PTC resistor of the vanadium-oxide system ceramics which makes the PTC property that the temperature dependence of resistance changes suddenly by using a vanadium oxide as a principal component and adding at least one element to this among lanthanoidses as an accessory constituent discover.

[Claim 2] The PTC resistor according to claim 1 characterized by adding a kind at least among molybdenum and a tungsten as a metal which is not dissolved with a kind at least as a metal dissolved with the burning temperature of a PTC resistor from the inside of iron, cobalt, nickel, copper, and tin.

[Claim 3] from the inside of iron, cobalt, nickel, copper, and tin — at least — a kind — a sintered compact — receiving — the inside of 0.1 – 25wt%, molybdenum, and a tungsten — at least — a kind — 0.1 – 10wt% — the PTC resistor according to claim 2 characterized by adding.

[Claim 4] The PTC resistor according to claim 1 to 3 characterized by containing the oxide of at least one element in a dysprosium, a holmium, an erbium, a thulium, an ytterbium, and a lutetium in 0.01 – 30% of range by the molecular weight ratio to the sum with a vanadium oxide as a lanthanoids.

[Claim 5] The PTC resistor according to claim 1 to 3 characterized by containing the oxide of at least one element in a lanthanum, a cerium, a praseodymium, neodymium, a promethium, samarium, europium, a gadolinium, and a terbium in 1 – 30% of range by the molecular weight ratio to the sum with a vanadium oxide as a lanthanoids.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION****[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the PTC resistor of the vanadium-oxide (it is described as V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> below) system ceramics with a forward temperature coefficient of resistance.

**[0002]**

[Description of the Prior Art] In recent years, the overcurrent which flows when large capacity-ization progresses also in a low voltage power distribution system and a load short-circuits in connection with it is also high-current-ized, and high breaking capacity-ization is desired also about the breaker. It corresponds to such a technical trend and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as an overcurrent-protection component a high current and for large power. Use of the PTC resistor element which uses the system ceramics as a principal component is expected.

[0003] Artificers are V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previously. A dysprosium (Dy), a holmium (Ho), V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of the lanthanoids, such as an erbium (Er) and a thulium (Th), which added a kind at least The resistivity of the system ceramics It applied to 100–150 degrees C, increased gently, increased rapidly from the room temperature about double figures near 100–150 degree C (this temperature that changes suddenly is called transition temperature), and became a peak in 150–200 degrees C, and the temperature beyond it showed having the property to fall. [Japanese Patent Application No. 8-260418] The ratio of the resistivity after this sudden change and that before sudden change is called a PTC scale factor. the amount of the lanthanoids oxide under NAO and presentation — V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] molecular weight % (it is described as mol % below) to the sum — it is — [ — that is, % showed x when expressing 2 (V<sub>1</sub>–X LnX)O<sub>3</sub>. Moreover, the amount of metallic elements, such as Sn, is the amount contained in a sintered compact as a returned metal since it is returned while an oxide calcinates Weight % (it is described as wt%) mass % — being the same — it was shown.

[0004] Especially in the thing which contains the oxide of at least one element in a dysprosium (Dy), a holmium (Ho), an erbium (Er), a thulium (Tm), an ytterbium (Yb), and a lutetium (Lu) as a lanthanoids, it is checked that a PTC property is discovered by addition of a minute amount, and it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The range of 0.01–30 mol % was suitable to the sum. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the solid solution (V<sub>1</sub>–X LnX) 2O<sub>3</sub> (Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu).

[0005] Moreover, the range of 1 – 30 mol % was suitable what contains the oxide of at least one element in a lanthanum (La), a cerium (Ce), a praseodymium (Pr), neodymium (Nd), a promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), a gadolinium (Gd), and a terbium (Tb) as a lanthanoids. It checked it having been discovered depending on 1% or more of addition, and having shifted these elements to many range from the optimum dose range of the lanthanoids after Dy on the whole, although a PTC property is not discovered in addition of a minute amount. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the perovskite compound LnVO<sub>3</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb).

[0006] V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which has such a property If a big current is passed to the system ceramics, temperature rises by joule generation of heat, and it can consider as the \*\* style component

which controls an overcurrent using resistance increasing and a current being restricted. In order to use as a \*\* style component, it is desirable for 5 or more times and transition temperature to be 100-200 degrees C for a PTC scale factor in general. If a PTC scale factor is 5 or more times, after transition, a current will become 1/5 or less, and 1/25 or less will be it as power.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ceramics of this lanthanoids which added a kind at least had the low degree of sintering, and it was difficult to obtain the sintered compact of high density. And the mechanical strength was low and there was a problem that the resistivity in a low resistance condition was high. Furthermore, whenever it repeated the rising and falling temperature between a room temperature and the temperature more than transition temperature, there was a problem that a PTC scale factor fell. This is considered that a thermo cycle twists for a micro crack to occur inside a sintered compact. Generating of this micro crack is adjacent V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It reduces the contact cross section of system crystal grain, and the internal stress of a sintered compact is eased, transition temperature is raised, and it reduces a PTC scale factor, and it not only gathers the resistivity in a low resistance condition, but becomes the cause of degradation of a PTC property.

[0008] Moreover, the discontinuous change corresponding to transition temperature occurs in coefficient of linear expansion under the effect of the micro crack accompanying this transition. The abnormality behavior of this thermal expansion becomes the cause which weakens the thermal shock resistance to the thermal stress which makes the glass coat for抗氧化化 difficult, and is generated with rapid energization heating etc. It is made in order that this invention may solve an above-mentioned trouble, and the purpose raises a degree of sintering, and it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of high intensity. While obtaining the system ceramics, there is also neither abnormalities of the resistivity temperature characteristic nor generating of a hysteresis, and it is in offering the PTC resistor by which the property of not deteriorating in a thermo cycle was stabilized.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> because of the above-mentioned technical-problem solution. By considering as a principal component and adding at least one element to this among lanthanoidses as an accessory constituent V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which makes the PTC property that the temperature dependence of resistance changes suddenly discover In the PTC resistor of the system ceramics A kind shall be further added [ from ] at least among a kind, and molybdenum (Mo) and a tungsten (W) as an accessory constituent among iron (Fe), cobalt (Co), nickel (nickel), copper (Cu), and tin (Sn).

[0010] Each of Fe, Co, nickel, Cu(s), and Sn is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by adding a kind at least, since it dissolves under the burning temperature of the system ceramics, and an ambient atmosphere. It exists as the liquid phase of a metal simple substance between system crystal grain, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Improvement in the degree of sintering of system crystal grain is brought about. Moreover, it sets to the sintered compact obtained after baking, and the above-mentioned addition metal is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It exists in the grain boundary of system crystal grain, and the resistivity in a low resistance condition is reduced.

[0011] However, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which added the above-mentioned metal It sets to the system ceramics and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in improvement in a degree of sintering. Big and rough-ization of system crystal grain may arise. A micro crack may be induced, when a mechanical strength falls again by big and rough-ization of this crystal grain and transition is repeated. As a cure of the micro crack at the time of transition, it is good to add Mo or W. These metals are oxidation V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It sets under the burning temperature of the system ceramics, and an ambient atmosphere, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as solid phase of the particle of a metal simple substance. It can exist between system crystal grain, grain growth of crystal grain can be controlled, and big and rough-ization can be prevented. This can protect degradation of the PTC property by the thermo cycle. Furthermore, the fall of a mechanical strength is prevented by big and rough-ization of crystal grain, and the thermal shock resistance to the thermal stress generated with rapid energization heating etc. is raised.

[0012] especially — from the inside of iron, cobalt, nickel, copper, and tin — at least — a kind — a sintered compact — receiving — the inside of 0.1 ~ 25wt%, molybdenum, and a tungsten —

at least — a kind — 0.1 – 10wt% — it shall add When there is no improvement in a degree of sintering when there are few a kind of additions of iron, cobalt, nickel, copper, and the tin at least than 0.1wt(s)%, and exceeding 25wt%, the maximum of the resistance in a PTC property falls remarkably, and a PTC scale factor decreases.

[0013] When there are few a kind of additions of W and the Mo at least than 0.1wt%, the effectiveness of particle-size control is not enough, and when exceeding 10wt%, the maximum of resistance falls and a degree of sintering also falls. The oxide of at least one element in Dy, Ho, Er, Th, Yb, and Lu shall be contained in the range of 0.01–30 mol % as a lanthanoids.

[0014] It checked that a PTC property discovered the oxide of these elements by addition of a minute amount. A PTC property was not seen in addition exceeding 30 mol %. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the solid solution (V1-X LnX) 2O3 (Ln=Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Moreover, at least one oxide in La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, and Tb may be contained in the range of 1–30 mol % as a lanthanoids.

[0015] It checked it having been discovered depending on 1% or more of addition, and having shifted these elements to many range from the optimum dose range of the lanthanoids after Dy on the whole, although a PTC property is not discovered in addition of a minute amount. The manifestation device of a PTC property is considered to be based on formation of the perovskite compound LnVO<sub>3</sub> (Ln=La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb).

[0016]

[Embodiment of the Invention] V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> The oxide (oxidation lutetium Lu 2O<sub>3</sub> and lanthanum trioxide La 2O<sub>3</sub>) tin oxide SnO<sub>2</sub> of the lanthanoids of which weighing capacity and preparation were done so that it might become the presentation shown in Table 1 at powder, ferrous oxide Fe 2O<sub>3</sub>, and tungstic oxide WO<sub>3</sub> etc. — powder was added and preferential grinding was carried out with the wet ball mill for 12 hours. Pressing of the obtained fine particles is carried out, and it calcinates at 1600 degrees C among hydrogen for 1 hour, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The system ceramics was produced. In addition, as stated previously, the amount of the lanthanoids oxide under presentation is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is mol % to the sum and the amount of metallic elements, such as Sn, showed the amount contained in a sintered compact as a returned metal at wt% (the same is said of the mass %).

[0017]

[Table 1]

	組成	焼成密度 ( 密度／理論密度 )	粒径	熱サイクル前後のPTC倍率	熱膨張の異常
実験試料 1	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.40 mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	98.0%	3 μm	53 → 52	無し
2	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.40 mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	99.0%	2 μm	60 → 60	無し
3	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0mol% Sn 5.0wt% W 5.0wt%	97.0%	3 μm	20 → 18	無し
4	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0mol% Fe 5.0wt% W 5.0wt%	98.0%	2 μm	20 → 20	無し
比較試料 1	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.40mol%	93.0%	10 μm	50 → 15	有り
2	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.40mol% Sn 5.0wt%	99.0%	13 μm	54 → 15	有り
3	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.40mol% Fe 5.0wt%	99.5%	15 μm	65 → 20	有り
4	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0mol%	85.0%	4 μm	12 → 5	無し
5	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0mol% Sn 5.0wt%	98.0%	8 μm	20 → 7	有り
6	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0mol% Fe 5.0wt%	99.0%	9 μm	25 → 7	有り

[0018] Thus, about the obtained sintered compact, density measurement and particle-size measurement by the scanning electron microscope were performed. The result of the baking consistency to theoretical density and particle size was summarized in Table 1. The property of the sample which lacks a kind of Sn, Fe, and W which were produced similarly, or two sorts as a comparison sample was also shown. If the result of density measurement and particle-size measurement is seen, the consistency will improve by adding Sn or Fe. This is addition of Sn or Fe and is considered that the degree of sintering improved. On the other hand, addition of Sn or Fe is V2 O3 so that the comparison samples 1 and 2 of Table 1, 3, the comparison samples 4 and 5, and the difference of 6 may see. Big and rough-ization of system crystal grain is brought about. A micro crack may be induced by a mechanical strength falling by big and rough-ization of this crystal grain, and repeating transition.

[0019] however, by the experiment sample which added W further, it is markedly alike from a comparison sample, and particle size is small and it turns out that grain growth is controlled. Next, the resistivity temperature characteristic before and after repeating the thermo cycle from a room temperature to 200 degrees C 20 times was measured using 4 terminal method. The experiment sample 1 is shown in drawing 1, and change of the PTC property before and behind a thermo cycle is shown in drawing 2 about the comparison sample 1. An axis of ordinate is resistivity and an axis of abscissa is temperature.

[0020] By the comparison sample 1 (drawing 2) of addition of only Lu, the peak value of resistivity falls by the thermo cycle, and the PTC scale factor is falling sharply 15 times from 50 times. On the other hand, by the experiment sample 1 (drawing 1) which added Sn and W other than Lu, it turns out that degradation by the thermo cycle is suppressed nearly completely. Change of the PTC scale factor before and behind the thermo-cycle trial in other samples is also indicated to Table 1. an improvement of the experiment sample 1 since the comparison sample 2 which added Sn other than Lu is also falling 15 times more sharply [ a PTC scale factor ] from 54 times in Table 1 -- mainly -- the effectiveness of addition of W -- \*\*\*\*\* --

things are understood. This can say also from the comparison with the experiment sample 2 and the comparison sample 3 instead of Sn which added Fe.

[0021] A conclusion with the same said of the comparison with La, Sn, the experiment sample 3 of W addition, and the comparison sample 5 of the comparison sample 3 of addition of only La, La, and Sn addition is obtained. The experiment sample 4 is shown in drawing 3, and the result of coefficient-of-linear-expansion measurement is shown in drawing 4 about the comparison sample 6. Although a discontinuous change and the discontinuous hysteresis of coefficient of linear expansion which contract near transition temperature at the time of a temperature up, and expand at the time of a temperature fall are seen by the comparison sample 6 (drawing 4), such abnormalities are not seen by the experiment sample 4 (drawing 3), and change of coefficient of linear expansion is smooth, and does not have most hystereses.

[0022] In the case of the comparison sample 4 which added only La, it is the perovskite mold compound LaVO<sub>3</sub>. It is being generated and existing in a grain boundary, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Although internal stress is generated in crystal grain and it causes a PTC property manifestation, a degree of sintering is not so good. However, the discontinuous behavior of thermal expansion was not seen. The lowness of a baking consistency may be related to that the discontinuous behavior of thermal expansion is not seen among comparison samples having [this comparison sample 4] small those with \*\* and diameter of crystal grain. By the comparison sample 6 which added Fe other than La, although a degree of sintering improves, grain growth progresses, and behavior with an unusual thermal-expansion property comes to be seen like drawing 4. This is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Big and rough-ization of system crystal grain arises, a mechanical strength falls again, and it is thought that the micro crack was induced.

[0023] By the experiment sample 4 which furthermore added W, with a degree of sintering maintained, W plays the role of particle-size control and behavior with an unusual thermal-expansion property is no longer seen. The existence of the abnormalities of the coefficient of linear expansion of other samples is also indicated in the column of the last of Table 1.

Abnormalities were looked at by neither by the experiment samples 1-4 which added W. In addition, as an amount of Sn and Fe, 0.1 - 25wt% was suitable. It is not desirable, in order that the maximum of the resistance in a PTC property may fall remarkably and a PTC scale factor may decrease, when there is no improvement in a degree of sintering when there are few additions than 0.1wt(s)%, and exceeding 25wt%. As a metal which promotes sintering, Co, nickel, and Cu were sufficient besides Sn of Table 1, and Fe.

[0024] On the other hand, it turned out that Mo other than W is good and the thing of W and the Mo for which a kind is added in 0.1 - 10wt% at least is good as a metal for particle-size control. 0. When fewer than 1wt%, the effectiveness of particle-size control is not enough, and when exceeding 10wt%, the fall of the maximum of resistance and the fall of a degree of sintering arise, and it is not desirable.

[0025] The melting point of these addition metals, and W and Mo was shown in Table 2.

[0026]

[Table 2]

金属	融点(℃)	金属	融点(℃)
Fe	1539	W	3410
Co	1495	Mo	2610
Ni	1455		
Cu	1083		
Sn	231		

[0027] Each oxide of Fe, Co, nickel, Cu, and Sn which were added as a submaterial is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is returned to the bottom of the burning temperature (1300-1800 degrees C) of the system ceramics, and an ambient atmosphere (hydrogen), and the returned metal is dissolved. Therefore, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> It exists as the liquid phase of a metal simple substance between system crystal grain, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is thought that the degree of sintering of system crystal grain improves.

Moreover, it sets to the sintered compact obtained after baking, and the above-mentioned addition metal is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It exists in the grain boundary of system crystal grain, and the resistivity in a low resistance condition is reduced.

[0028] On the other hand, the oxide of Mo and W is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is returned to the bottom of the burning temperature of the system ceramics, and an ambient atmosphere, and the returned metal is not dissolved, but it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It exists as solid phase of the particle of a metal simple substance between system crystal grain, and is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Grain growth of system crystal grain is controlled and big and rough-ization is prevented. It is thought that the improvement in a degree of sintering and the interval by the previous low-melt point point metal were able to have the operation which prevents a micro crack, and prevention of the fall on the strength by this big-and-rough-izing was able to prevent degradation of the PTC property by the thermo cycle.

[0029] Thus, the thermal shock resistance to the thermal stress generated with rapid energization heating etc. is raised by raising a degree of sintering and considering as the sintered compact of high intensity by the fine crystal grain. Moreover, junction into glass coating for antioxidizing in the case of applying as a \*\* style component for power and other ingredients can also be performed now without a problem. The same result as Lu and La addition was obtained about other lanthanoidses other than Lu and La, such as Ce, Pr, Nd, and Pm.

[0030] [Effect of the Invention] According to [as stated in detail above] this invention, it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In the PTC resistor which considered as the principal component and added at least one element among lanthanoidses from the inside of iron, cobalt, nickel, copper, and tin — at least — a kind — the inside of 0.1 — 25wt%, molybdenum, and a tungsten — at least — a kind — 0.1 — 10wt% — by adding A degree of sintering is raised, and big and rough-ization of particle size is controlled, and it is V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> of high intensity. The PTC resistor of the system ceramics is obtained. This PTC resistor does not have the abnormalities or hysteresis of coefficient of linear expansion, and even if it repeats a thermo cycle, it does not deteriorate.

[0031] Therefore, this PTC resistor does not have difficulty in junction into coating or other ingredients, and a mechanical strength and thermal shock resistance serve as a more excellent component.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

**[Brief Description of the Drawings]**

[Drawing 1] The resistance temperature profile of the experiment sample 1

[Drawing 2] The resistance temperature profile of the comparison sample 1

[Drawing 3] The coefficient-of-linear-expansion temperature profile of the experiment sample 1

[Drawing 4] The coefficient-of-linear-expansion temperature profile of the comparison sample 1

---

[Translation done.]

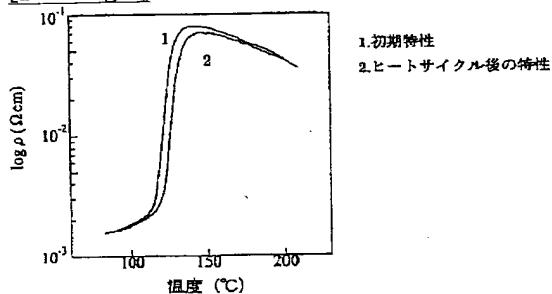
## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

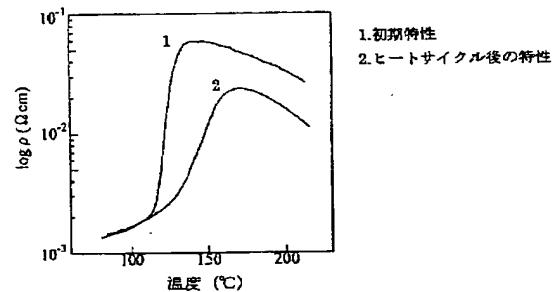
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

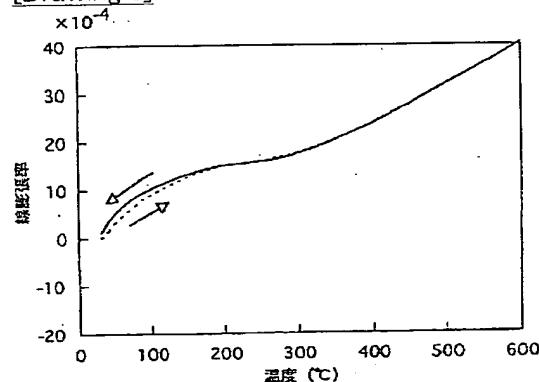
[Drawing 1]



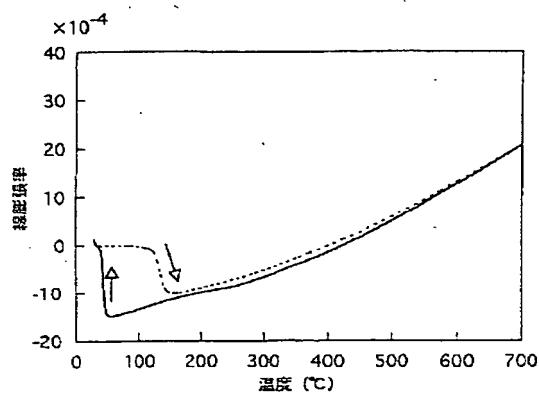
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



---

[Translation done.]